

微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定稻谷中铬、镍、铜、砷、镉、铅的含量

欧朝接 吴琼婧 韦东 韦如凤 莫东江

(广西壮族自治区分析测试研究中心,南宁 530022)

摘要 通过对测定元素质量数和内标元素的选择,并对存在的干扰进行校正,采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定大米中铬、镍、铜、砷、镉、铅的含量。各元素测定值的相对标准偏差 RSD($n=6$)在 0.61%~2.2%,加标回收率在 92.8%~108%。用来测定标准物质 GBW 10011、GBW10022、GBW(E) 100348、GBW(E)100361,各元素的测定值与标准值一致,能够满足大米中重金属元素的测定要求。

关键词 电感耦合等离子体质谱法;微波消解;稻谷;铬;镍;铜;砷;镉;铅

中图分类号:O657.63;TH843 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2019)02-0005-04

Determination of Chromium, Nickel, Copper, Arsenic, Cadmium and Lead in Rice by ICP-MS with Microwave Digestion

OU Chaojie, WU Qiongjing, WEI Dong, WEI Rufeng, MO Dongjiang

(Guangxi Zhuang Autonomous Region Center for Analysis and Test Research, Nanning, Guangxi 530022, China)

Abstract The content of chromium, nickel, copper, arsenic, cadmium and lead in rice was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) by selecting the mass and internal standard elements of the measured elements and correcting the existing interference. The relative standard deviation RSD ($n=6$) of each element was between 0.61% and 2.2%, and the recovery was between 92.8% and 108%. Standard reference materials of GBW 10011, GBW 10022, GBW (E) 100348 and GBW (E) 100361 were analyzed by the above methods. The measured values of each element were in accordance with the standard values. The proposed method can meet the determination requirements of the heavy metal elements in rice.

Keywords inductively coupled plasma mass spectrometry; microwave digestion; rice; chromium; nickel; copper; arsenic; cadmium; lead

收稿日期:2018-11-16 修回日期:2018-12-21

基金项目:广西壮族自治区直属公益性科研院所基本科研业务费专项资助(2017ACZ10)

作者简介:欧朝接,男,助理工程师,主要从事食品中无机元素分析检测研究。E-mail:651181903@qq.com

本文引用格式:欧朝接,吴琼婧,韦东,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定稻谷中铬、镍、铜、砷、镉、铅的含量[J]. 中国无机分析化学,2019,9(2):5-8.

OU Chaojie, WU Qiongjing, WEI Dong, et al. Determination of Chromium, Nickel, Copper, Arsenic, Cadmium and Lead in Rice by ICP-MS with Microwave Digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(2):5-8.

前言

水稻是我国的主要粮食作物,全国 60%以上的人口以水稻为主食^[1]。目前,全国范围内开展土壤污染状况详查工作,稻谷成为本次农产品详查的重点。据有文献报道,植物样品中无机元素分析常用的样品前处理方法有干法灰化、湿法消解、增压消解和微波消解等^[2],其中,微波消解具有样品用量少、消解速度快、无机元素损失少等特点,得到广泛应用^[3-4]。水稻中常用的无机元素分析方法有原子吸收光谱法、原子荧光光谱法等^[5-6],这些方法在测定时每种元素需单独进样,所需样品量较大,且需多台仪器多人测定,检测周期长^[7],无法满足快速测定大批量稻谷中无机元素含量的要求。电感耦合等离子体质谱法从 20 世纪 80 年代发展至今已成为比较成熟的元素分析技术,与传统方法相比,具有分析速度快、精密度好、方法灵敏度高、可同时测定多元素等优点,适合进行批量样品的分析检测^[8]。目前,已被广泛应用于不同领域各种类型样品的分析检测^[9-11]。

本工作以微波消解作为前处理手段,采用硝酸-过氧化氢体系消解样品,建立微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定稻谷中铬、镍、铜、砷、镉、铅等 6 种元素的方法,此方法快速准确有效,可为全国土壤污染状况详查工作中大批量稻谷的无机元素含量测定提供技术支持。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

iCAP Q 型电感耦合等离子体质谱仪(赛默飞世尔科技有限公司);CEM Mars6 微波消解仪;EHD-24 型赶酸仪;Think-lab Labonova Ultra 型超纯水仪;AB104 型电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);JLG-II 型砻谷机。

铬、镍、铜、砷、镉、铅混合标准储备溶液(100 μg/mL):国家有色金属及电子材料分析测试中心,使用时稀释至所需质量浓度。

锗、铑、铟、铼单元素内标储备液(1 000 μg/mL):国家有色金属及电子材料分析测试中心。

硝酸(分析纯)、过氧化氢(优级纯),实验用水为自制超纯水(电阻率≥18.2 MΩ·cm)。

实验用玻璃器皿及消解内罐均需以硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h 以上,用水反复冲洗,最后用超纯水冲洗干净备用。

1.2 仪器工作条件

微波消解条件:在消解功率 1 000 W 下,用 10 min 升温至 125 °C,保持 8 min,再在消解功率 1 500 W 下,用 10 min 升温至 180 °C,保持 20 min。

ICP-MS 条件:等离子体入射功率 1 550 W,等离子体气流量 14.0 L/min,雾化气流量 1.0 L/min,辅助气流量 0.8 L/min,采样锥/截取锥为镍锥,采样深度为 5 mm,蠕动泵转速 40 r/min,扫描方式为跳峰。

1.3 实验方法

称取脱壳粉碎后大米样品 0.50 g(精确至 0.000 1 g)于微波消解罐内罐中,加入 5 mL 硝酸,盖上内盖,浸泡过夜后加入 1 mL 过氧化氢溶液,旋紧外盖,按照微波消解仪操作步骤进行消解。待消解结束,冷却后取出内罐,用少量水冲洗内盖,将消解内罐置于配套赶酸仪中,于 140 °C 赶酸 2 h,用水定容至 25 mL 混匀备用,按仪器工作条件进行测定。同时做空白实验。

2 结果与讨论

2.1 干扰及校正

运用 ICP-MS 法进行元素定性定量分析是非常有力的技术手段,其分析主要存在的干扰包括污染、非质谱干扰、质谱干扰。污染会导致数据出错,背景增高,检出限变差等。污染可存在于实验室环境、实验室用水、试剂、储存容器等。我们可通过排查污染来源来进行污染控制,实际上是检查实验过程中用到的所有空白。ICP-MS 法的非质谱干扰主要包括质谱内沉积物干扰和样品基体干扰。非质谱干扰的存在有两种表现形式:信号抑制、信号漂移。可使用内标校正、标准加入法、样品稀释等方法来校正非质谱干扰。电感耦合等离子体质谱法的主要质谱干扰有多原子离子干扰、同质量类型离子干扰、氧化物和氢氧化物离子干扰等^[12]。通过实验优化仪器参数、选择干扰较少的同位素、选择没有同质量类型离子干扰的同位素可消除质谱干扰^[13]。综合经济效益和简单快捷性,实验通过优化仪器参数,使其达到最佳工作状态,并选择标准模式(STD)进行干扰消除。

2.2 元素质量数及内标元素质量数的选择

利用电感耦合等离子体质谱仪进行无机元素测定时,如优先考虑灵敏度,一般选择丰度比较大、相对干扰较小的同位素质量数。若最大丰度同位数存在干扰时,可选用丰度比相对低但不受干扰的同位素。为减少样品基质干扰带来的影响,本实验采用

内标加入法来校正干扰。选择内标元素时,应选择待测样品中不含有的、与分析元素质量数相近的、电离能与分析元素接近的元素作为内标元素^[14]。实验选取铑、锗、铟、铼作为内标元素,铬、镍、铜、砷、镉、铅等分析元素及其内标元素的质量数见表1。

表1 分析元素及内标元素的质量数

Table 1 Mass numbers of analytical elements and internal standard elements

分析元素	内标元素
⁵² Cr	¹⁰³ Rh
⁶⁰ Ni	¹⁰³ Rh
⁶³ Cu	¹⁰³ Rh
⁷⁵ As	⁷³ Ge
¹¹¹ Cd	¹¹⁵ In
²⁰⁸ Pb	¹⁸⁵ Re

2.3 标准曲线与检出限

分别配制质量浓度为0、0.50、1.00、3.00、5.00、10.0、30.0、50.0、100 μg/L的Cr、Ni、As、Cd、Pb和Cu质量浓度为0、1.00、3.00、5.00、10.0、30.0、50.0、100、300 μg/L的混合标准系列溶液。在仪器最佳条件下,将混合标准溶液注入仪器中,测定待测元素与内标元素的信号响应值,以待测元素的质量浓度为横坐标,待测元素与所选内标元素响应信号值的强度比为纵坐标,绘制标准曲线^[15]。标准线性回归方程及相关系数见表2。

按照实验方法平行测定11次试剂空白溶液,以3倍标准偏差计算铬、镍、铜、砷、镉、铅分析元素的方法检出限(3s),结果见表2。

表2 线性参数及检出限

Table 2 Linear parameters and detection limits

分析元素	线性范围/(μg·L ⁻¹)	线性回归方程	相关系数	方法检出限/(μg·L ⁻¹)
Cr	0.50~100	y=19 546.017 6x+22 023.240 2	0.999 7	0.197
Ni	0.50~100	y=3 853.778 6x+908.606 5	0.999 9	0.083
Cu	1.00~300	y=8 049.206 6x+2 974.623 6	0.999 9	0.064
As	0.50~100	y=1 895.808 3x+225.288 0	0.999 8	0.028
Cd	0.50~100	y=2 098.051 9x+4.207 4	0.999 8	0.007
Pb	0.50~100	y=11 359.345 0x+2 850.749 0	0.999 6	0.150

表2结果表明,铬、镍、砷、镉、铅元素线性范围为0.50~100 μg/L,铜元素线性范围为1.00~300 μg/L,各元素相关系数均在0.999以上。

2.4 精密度与加标回收实验

按实验方法对1个大米样品进行6次独立消解

表3 精密度和加标回收实验结果

Table 3 Results of tests for precision and recovery(n=6)

分析元素	本底值/(μg·L ⁻¹)	加标量/(μg·L ⁻¹)	测定总量/(μg·L ⁻¹)	加标回收率/%	相对标准偏差/%
Cr	3.17	1.50	4.79	108	1.3
		3.00	6.16	99.7	1.8
		6.00	9.65	108	1.7
Ni	8.92	5.00	14.2	106	2.2
		10.0	18.2	92.8	1.3
		20.0	28.1	95.9	2.0
Cu	70.4	30.0	98.3	93.0	1.4
		50.0	123	105	1.4
		90.0	161	101	1.4
As	6.67	2.50	9.05	95.2	1.4
		5.00	11.4	94.6	0.96
		8.00	14.6	99.1	1.9
Cd	9.61	4.00	13.6	99.8	1.7
		8.00	17.4	97.4	1.3
		16.0	25.0	96.2	2.0
Pb	2.93	1.50	4.50	105	2.1
		2.50	5.54	104	0.61
		5.00	8.33	108	1.9

由表 3 结果可知,各元素测定值的相对标准偏差 RSD($n=6$)在 0.61%~2.2%,加标回收率在 92.8%~108%,说明实验方法重现性较好。

2.5 准确度实验

按实验方法对 4 种国家标准物质进行测定验

表 4 国家标准物质测定值及标准值

Table 4 Certified values and standard values of national reference materials / (mg · kg⁻¹)

元素	GBW 10011		GBW10022		GBW(E)100348		GBW(E)100361	
	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值
Cr	0.096±0.014	0.085	0.30±0.07	0.29	0.064±0.008	0.068	0.05±0.009	0.055
Ni	0.06±0.02	0.052	0.92±0.11	0.92	-	0.27	-	0.16
Cu	2.7±0.2	2.56	4.6±0.4	4.32	-	3.01	-	2.20
As	0.031±0.005	0.027	0.31±0.04	0.29	0.23±0.03	0.22	0.12±0.01	0.11
Cd	0.018±0.004	0.016	0.062±0.003	0.063	0.24±0.01	0.23	0.11±0.01	0.11
Pb	0.065±0.024	0.061	0.72±0.09	0.65	0.12±0.02	0.13	0.037±0.003	0.040

3 结语

采用微波消解作为前处理手段,硝酸-过氧化氢体系溶样,电感耦合等离子体质谱法同时测定稻谷中铬、镍、铜、砷、镉、铅的含量,并对国家标准物质进行分析。该方法快速、简便,具有较好的重现性和较高的准确度,能满足大批量大米测定的实际要求,可为全国土壤污染状况详查工作中大批量稻谷的无机元素含量测定提供技术支持。

参考文献

- [1] 肖秀美,梁文元,梁康逢,等.水稻重金属污染及其控制技术的研究[J].亚热带农业研究(Subtropical Agriculture Research),2005,1(3):40-43.
- [2] 刘亚轩,李晓静,白金峰,等.植物样品中无机元素分析的样品前处理方法和测定技术[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),2013,32(5):681-693.
- [3] 段旭,韩张雄,白新悦,等.赶酸对微波消解-氯化物发生-原子荧光光谱法测定谷物中砷元素的影响[J].中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2018,8(6):5-8.
- [4] 吴永盛,徐金龙,庄姜云,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定土壤中 8 种重金属元素[J].中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2017,7(4):16-20.
- [5] 杨红本,杨凡,胡赠彬,等.食品中无机元素分析方法研究[J].食品安全质量检测学报(Journal of Food and Quality),2017,8(10):3935-3943.
- [6] 刁全平,侯冬岩,回瑞华,等.分光光度法测定稻米及副产品中矿物元素锗[J].中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2014,
- 证,分别为 GBW 10011 小麦、GBW10022 蒜粉、GBW(E)100348 大米粉、GBW(E)100361 大米粉,测定结果见表 4。
- 由表 4 结果可知,各元素的测定值与认定值一致,说明实验方法准确可靠。
- 4(1):66-68.
- [7] 毛红,刘丽萍,张妮娜,等.应用 ICP-MS 与 AAS 测定食品中铅、镉、铜方法研究及比较[J].中国卫生检验杂志(Chinese Journal of Health Laboratory Technology),2007,17(11):1954-1955.
- [8] 赵华,李本涛,冯典英.电感耦合等离子体质谱法痕量成分定值技术研究进展[J].化学分析计量(Chemical Analysis and Meterage),2007,16(5):77-80.
- [9] 王秋泉,唐南南,杨利民.电感耦合等离子体质谱分析[J].中国科学:化学(SCIENTIA SINICA Chimica)2014,44(5):664-671.
- [10] 冯先进,屈太原.电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)最新应用进展[J].中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2011,1(1):46-52.
- [11] 马国军,赵立峰,楼梦菲,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定人发中 10 种微量元素[J].中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2016,6(2):64-68.
- [12] 李冰,胡静,赵墨田.碰撞/反应池 ICP-MS 性能及应用进展[J].质谱学报(Journal of Chinese Mass Spectrometry Society),2010,3(1):1-11.
- [13] 李先和,杨加桂,张晓天,等.电感耦合等离子体质谱法测定铜冶炼渣尾矿中银及铂族元素的含量[J].理化检验-化学分册(Physical Testing and Chemical Analysis Part B:Chemical Analysis),2018,54(1):69-72.
- [14] 谭秀慧,朱晓华,杨洪生,等.电感耦合等离子体质谱法测定水产品中铬、铜、锌、砷、镉、铅的含量[J].理化检验-化学分册(Physical Testing and Chemical Analysis Part B:Chemical Analysis),2018,54(1):82-85.
- [15] 中华人民共和国国家卫生健康委员会.食品中多元素的测定 GB 5009.268—2016[S].北京:中国标准出版社,2016.